



## Protocole de fabrication par voie colloïdale de cristaux photoniques 3D

Andrea Chiappini, Christina Armellini, Brigitte Boulard, Alessandro Chiasera, Claire Duverger-Arfuso, Patrice Feron, Maurizio Ferrari, Yoann Jestin, Enrico Moser, Gualtiero Nunzi-Conti, et al.

### ► To cite this version:

Andrea Chiappini, Christina Armellini, Brigitte Boulard, Alessandro Chiasera, Claire Duverger-Arfuso, et al.. Protocole de fabrication par voie colloïdale de cristaux photoniques 3D. 25èmes Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG 2006), Nov 2006, Metz, France. pp.117-119. hal-00199363

**HAL Id: hal-00199363**

**<https://hal.science/hal-00199363>**

Submitted on 18 Jan 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# PROTOCOLE DE FABRICATION PAR VOIE COLLOIDALE DE CRISTAUX PHOTONIQUES 3D

A. Chiappini<sup>1</sup>, C. Armellini<sup>2</sup>, B. Boulard<sup>3</sup>, A. Chiasera<sup>2</sup>, C. Duverger<sup>3</sup>, P. Féron<sup>4</sup>, M. Ferrari<sup>2</sup>, Y. Jestin<sup>2</sup>, E. Moser<sup>1</sup>, G. Nunzi Conti<sup>5</sup>, S. Pelli<sup>5</sup>, O. Péron<sup>3</sup>, G. C. Righini<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Fisica, Università di Trento, CSMFO group, via Sommarive 14, 38050 Povo-Trento, Italy.

<sup>2</sup> CNR-IFN, Istituto di Fotonica e Nanotecnologie, CSMFO group, via Sommarive 14, 38050 Povo-Trento, Italy.

<sup>3</sup> Laboratoire des Oxydes et Fluorures - UMR CNRS 6010, Université du Maine Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France.

<sup>4</sup> Laboratoire d'optronique, CNRS-UMR 6082, ENSAAT, Lannion, France

<sup>5</sup> CNR-IFAC Istituto di Fisica Applicata, "Nello Carrara", Optoelectronics and Photonics Department, via Panciatichi 64, 50127 Firenze, Italy.

<sup>6</sup> CNR Department of Materials and Devices, via dei Taurini, 19, 00185 Roma, Italy

Yoann.jestin@science.unitn.it

## RESUME

Nous présentons ici les détails d'un processus sol-gel utilisé pour synthétiser des sphères de silice, en portant une attention particulière aux conditions expérimentales permettant de contrôler leur taille. Nous avons élaboré un protocole dans le but d'obtenir des microsphères avec une faible dispersion, et démontré que de larges domaines cristallins ordonnés d'opale synthétique montrant une « stop band » peuvent être produits en quelques jours par déposition verticale et sédimentation assistée par évaporation. La microscopie électronique à balayage a été employée pour caractériser les échantillons. Des mesures de réflexion et transmission ont été effectuées pour mettre en évidence la haute qualité des opales réalisées.

**MOTS-CLEFS :** *Cristaux photoniques, sol-gel, silice, caractérisation optique.*

## 1. INTRODUCTION

Depuis que fut introduit en 1987 le concept de cristaux photoniques (PCs) par Yablonovitch [1], de nombreuses techniques et méthodes ont été développées pour la réalisation de structures à cristaux photonique. De telles structures sont en effet considérées comme étant la « clef » pour l'intégration à large échelle de dispositifs pour l'optique intégrée. Une attention particulière s'est portée ces dernières années sur la réalisation de structures à PCs tridimensionnels (3D-PCs). Aujourd'hui, les deux principales techniques permettant de réaliser des structures 3D-PCs sont :

(i) la lithographie, communément utilisée en microélectronique,

(ii) la technique colloïdale, exploitant les propriétés d'auto-assemblage des particules colloïdales.

Dans ce travail nous détaillons les conditions permettant de synthétiser des microsphères de silice présentant une grande uniformité en taille, nécessaire pour réaliser des structures 3D-PCs, de plus, deux techniques diverses de déposition seront décrites :

(i) la déposition verticale (VD),

(ii) la déposition sédimentation par évaporation assistée (EAS).

## 2. PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

La méthode utilisée pour la réalisation de sphères de silice est la méthode Stober [2]. Elle est basée sur une réaction d'hydrolyse suivie d'une polymérisation par condensation ayant pour produit de départ le TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). La réaction a lieu dans une solution aqueuse d'ammoniaque et d'alcool éthylique. Que ce soit la réaction d'hydrolyse (1) :

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1) ou la réaction de condensation (2) :

$\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (2), ces deux réactions utilisent l'ammoniaque comme catalyseur. La réaction d'hydrolyse peut être vue comme une attaque nucléophile bimoléculaire sur l'atome de silicium, avec pour conséquence la formation d'un état de transition penta-coordiné. L'étape successive consiste dans le déplacement du groupe alcool substitué par le groupe hydroxyle. La réaction d'hydrolyse continue jusqu'à la formation d'acide silicique. Celui-ci agit dans une réaction de condensation (Si-O-Si), le résultat final conduisant à des microsphères de silice. En ce qui concerne la formation de structures opales, deux méthodes différentes ont été utilisées : la déposition verticale (VD) et la sédimentation par évaporation assistée (EAS). Dans les deux cas, une certaine quantité de microsphères a été dispersée dans l'eau distillée dans le but d'obtenir une suspension colloïdale avec une concentration de 0,5 % en volume. En ce qui concerne la technique VD, un substrat de silice a été positionné verticalement à l'intérieur d'un bûcher contenant 5 ml de solution colloïdale, alors que dans le cas de la technique EAS 1 ml de suspension a été introduit dans une cellule en téflon. Les deux appareils ont ensuite été introduits dans un four à la température de 50°C dans le but de garantir l'évaporation du solvant et donc la formation de la structure opale.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

La structure des opales réalisées a été caractérisée par un microscope électronique (SEM) à balayage du type JEOL-JSM 6300 en utilisant une énergie de 10kV. Sur la figure 1 est reportée une image SEM relative à la surface des opales réalisées. On peut noter la grande uniformité des sphères de silice (dispersion en taille  $\delta < 5\%$ ) et estimer leur diamètre à une valeur moyenne de 270 nm. De plus, non pouvons observer qu'elles sont disposées en structure compacte sur des domaines de l'ordre d'une dizaine de microns. Par analogie à ce qui a été observé dans d'autres travaux, il est possible de relever un alignement hexagonal des sphères, attribuable aux plans (111) typiques d'une structure fcc, ou aux plans (001) typiques d'une structure hcp. Comme mis en évidence dans divers travaux, la structure fcc s'avère la plus stable du point de vue thermodynamique, comparée à la structure hcp.

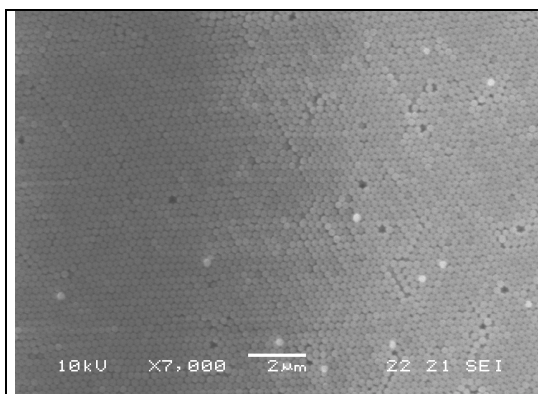


Figure 1 : Image SEM de la surface d'un échantillon de sphères de silice

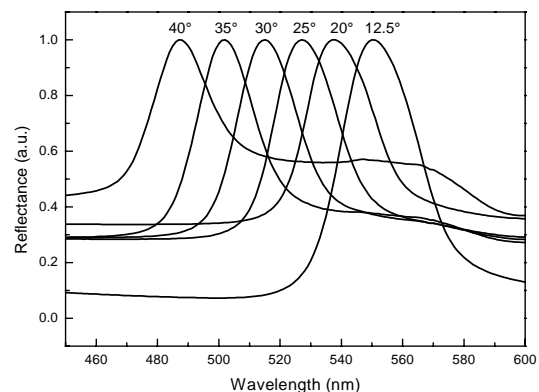


Figure 2 : spectre de réflexion normalisé de la structure opale obtenue à angles d'incidence variables

Les propriétés optiques des opales ont été déterminées en effectuant des mesures de réflexion à angles variables, avec un spectrophotomètre Varian. Les résultats obtenus, reportés sur la figure 2, mettent en évidence la présence d'une « stop band » dans le domaine du visible, attribuable à la diffraction de la lumière relative aux plans (111). De plus, l'analyse des spectres montre que le maximum des pics se déplace vers les longueurs d'onde plus courtes avec l'augmentation de l'angle d'incidence  $\theta$ . Un tel comportement peut être exprimé par l'équation (3) qui tient compte de la loi de Bragg et de la loi de Snell [3] :  $\lambda = 2 \cdot d_{111} \cdot \sqrt{(n_{\text{eff}})^2 - (\sin \theta)^2}$  (3) où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière dans le vide,  $d_{111}$  la distance inter-réticulaire,  $n_{\text{eff}}$  l'indice de réfraction effectif et  $\theta$  l'angle d'incidence. dans le cas particulier d'une structure cubique compacte fcc, la distance inter-réticulaire

peut être exprimée soit en fonction du paramètre de maille  $a$ , ou en fonction du diamètre des sphères  $D$ , comme reporté dans l'équation (4) :  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \sqrt{\frac{2}{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot D$  où  $h, k, l$  sont les indices de

Miller ; la distance inter réticulaire est par conséquent donnée par la relation  $d_{111} = \sqrt{2/3} \cdot D$  (5). En interpolant l'équation (3) avec les données relative à la position en longueur d'onde  $\lambda$  du maximum du pic de la « stop band » en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , il est possible de déterminer l'indice de réfraction effectif  $n_{\text{eff}}$  et le diamètre des  $D$  des sphères. Nous obtenons les valeurs suivantes :  $n_{\text{eff}} = 1,327$  et  $D = 255$  nm. La valeur de  $D$  semble être en accord avec la dimension des sphères estimées par la technique SEM ( $D = 270$ nm). De plus, pour une structure compacte cubique l'indice de réfraction est donné par l'expression suivante  $n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{SiO}_2}^2 \cdot f + n_{\text{medium}}^2 \cdot (1 - f)$  ou  $f$  correspond à un facteur de remplissage de 74%. En attribuant à  $n_{\text{medium}}$  la valeur de 1 et à  $n_{\text{SiO}_2}$  la valeur de 1,425, mesurée par la méthode Index Matching, nous obtenons une valeur de  $n_{\text{eff}}$  de 1,333. Une telle valeur est en accord avec la valeur obtenue par l'interpolation des maxima des pics de la « stop band » en fonction de l'angle d'incidence, confirmant ainsi que les sphères s'assemblent dans une structure cubique compacte.

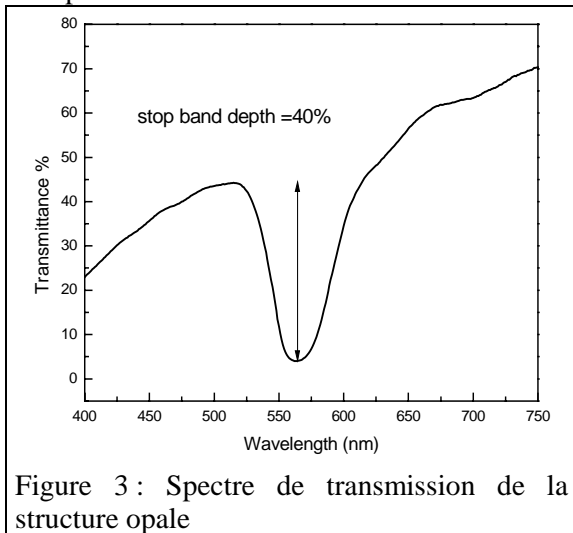


Figure 3 : Spectre de transmission de la structure opale

Afin d'estimer la qualité des structures à cristaux photoniques réalisées, nous avons considéré les effets d'élargissement de pic défini comme étant  $\Delta\lambda/\lambda$  et la profondeur de la « stop band ». Le spectre de transmission de la structure opale réalisée est reporté sur la figure 3. Nous pouvons noter que la profondeur de la « stop band » est de 40% et que la largeur du pic est de 0,08. Ces valeurs peuvent être confrontées avec celles publiées par Mc Comb et al. ainsi que par Sheng et al. ; sur des structures analogues ils ont obtenus des valeurs de largeur de pic de 0,07 pour une profondeur de bande de 26%. Ceci confirme la haute qualité des opales réalisées.

### CONCLUSION

Nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des structures 3D-PCs en configuration opale qui présentent une qualité élevée, en exploitant les propriétés d'auto assemblage des particules colloïdales. En particulier, il a été développé un protocole permettant de synthétiser des microsphères de silice de dimension d'environ 270nm avec une dispersion de taille inférieure à 5%. Les mesures de réflexion à angles variables ont montré la présence d'une « stop band » attribué à la diffraction de la lumière relative aux plans (111) de l'opale, alors que les mesures en transmission ont permis d'estimer un effet d'élargissement de pic  $\Delta\lambda/\lambda$  de 0,08 et une valeur de profondeur de la « stop band » de 40% indiquant la haute qualité des opales synthétisées.

### REMERCIEMENTS

Cette recherche a été partiellement financée par les projets : MIUR-FIRB RBNE012N3X\_005, PAT 2004-2006 FAPVU, MIUR-PRIN (2004-2005), ITPAR (2003-2006), CNR-GRICES (2004-2005).

### RÉFÉRENCES

- [1] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) pp. 2059-2062.
- [2] W. Stober and A. Fink, J. Colloid Interf. Sci., 26 (1968) pp. 62-69.
- [3] D. McComb, B. M. Treble, C. J. Smith, R. M. De La Rue and N.P. Johnson, J. Mater. Chem. 11 (2001) pp. 142-148.